

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТГА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОНВЕРСИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Курбанова С.И., Ременюк А.В., Никулина А.Ю., Осипов П.В.

УрФУ, tes.urfu@mail.ru

Для анализа эффективности работы парогазовых установок, спроектированных для газификации твердого топлива, был рассмотрен трехстадийный узел подготовки топлива для газотурбинной установки. Узел включает в себя три основных компонента: трехстадийный карбонизатор, секцию высокотемпературного нагрева воздуха в котле с парогенерирующей секцией в хвостовой части (НПВГ) и камеру сгорания. На рис. 1 представлена схема парогазовой установки (ПГУ) с узлом термохимической конверсии (ТХК) и воздухонагревателем [1].

Продуктами процесса частичной газификации в карбонизаторе являются синтез-газ, который направляется в камеру сгорания газотурбинной установки, и полукокс, используемый в качестве топлива для нагрева воздуха и генерации пара. Тепло отработавших в газовой турбине продуктов сгорания утилизируется в высокотемпературном воздухонагревателе, работающем на полукоксе и при необходимости на дополнительном топливе. Пар поступает в паровую турбину для выработки электроэнергии, а воздух подается в камеру сгорания ГТУ.

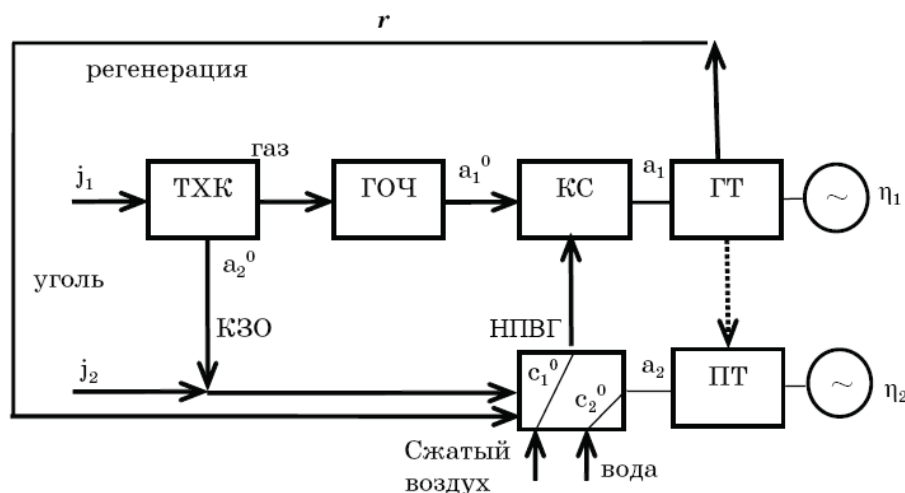


Рис. 1. Схема ПГУ с ТХК и воздухонагревателем

Для изучения термохимических процессов конверсии твердого топлива, описанной выше схемы, были проведены поисковые эксперименты для трех способов газификации твердого топлива. Опыты проводились на лабораторной установке, где в качестве газифицирующего реагента были выбраны:

- а) пар;
- б) смесь пара и воздуха;
- в) смесь пара и двуокси углерода (CO_2).

Поисковые эксперименты выполнялись на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3, совмещенного с масс-спектрометрической системой QMS 403C Alolos, предназначенной для качест-

венного и количественного анализа компонентов газовой смеси, выделяющейся в процессе термохимической конверсии твердого топлива [2].

Прибор синхронного термического анализа служит для одновременного определения изменения массы и калориметрических эффектов. Конфигурация прибора включает две различные печи - графитовую и печь для работы в среде водяного пара (табл. 1). Взаимозаменяемые держатели образца позволяют оптимально настроить систему для различных областей измерительных задач. При использовании термогравиметрических (ТГ) держателей проводятся измерения массы в зависимости от температуры, заданной скорости нагрева, подаваемого газового носителя. Использование дифференциально сканирующих (ДСК) держателей позволяет количественно оценивать тепловые эффекты.

Таблица 1

Технические характеристики печей

	Графитовая печь	Печь водяного пара
Температурный интервал, °С	25...2000	25...1250
Скорость нагревания, К/мин	0,1-50	0,1-20
Время охлаждения	от 1900 до 100 °С 45 минут	от 1200 до 100 °С 60 минут
Возможность импульсной подачи газа реагента	Есть	Есть
Газовая атмосфера	окисляющая, восстанавливающая, инертная, коррозионные газы	
Дискретность весов, мг	0,1	
Тип держателя	ТГ/ДСК (масса до 2 г) 	ТГ (масса до 35 г) 

Синхронный термический анализ широко используется в различных областях при исследовании свойств металлов, керамики, полимеров и других веществ. Метод также получил распространение при изучении кинетики процессов горения и газификации различных топлив и смесей [3], поскольку наряду с убылью массы топлива измеряется состав газов, а также имеется возможность импульсной подачи газа для поддержания изотермических условий.

В поисковых экспериментах была задействована печь для работы в среде водяного пара с ТГ держателем. В результате была получена реакционная способность (активность) топлива по отношению к разным газифицирующим реагентам. В качестве топлива использовались образцы активированного угля. Активированный уголь на 87-97 % по массе состоит из углерода, также содержит водород, кислород, азот, серу и другие вещества. Основные характеристики исследуемых образцов угля представлены в табл. 2, условия проведения экспериментов – в табл. 3.

Таблица 2

Характеристики активированного угля

Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г не менее	225
Адсорбционная активность по мелассе, мг/г, не менее	100
рН водной вытяжки	не нормируется
Степень измельчения: массовая доля остатка на сетке 0.1 мм, % не более	5
Массовая доля золы, %, не более	10
Массовая доля водорастворимой золы, %, не более	2
Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe+3, %, не более	0,2
Массовая доля влаги, %, не более	10
Водорастворимые соединения железа	-

Таблица 3

Условия проведения экспериментов

	а	б	в
Масса образца, мг	296,6	296,3	295,1
Размер образца, мм	10	10	10
Скорость нагрева печи, К/мин	10	10	10
Начальная/конечная температура в эксперименте, °С	150...1100	150...1100	150...1100
Подаваемая смесь	пар и аргон	пар и воздух	пар и углекислый газ
Расход пара г/ч	3	3	3
Расход газа носителя, нл/ч	4 (Ar)	4 (Воздух)	4 (CO ₂)

Лабораторная установка состоит из измерительного блока и блока анализа газов (масс-спектрометра), рис. 2. Основными элементами измерительной части являются парогенератор и печь, рис. 3. С помощью парогенератора обеспечивался подвод пара и окислителя, который в случаях паровоздушной и пароуглекислотной газификации также выступал в качестве газа-носителя. В случае паровой газификации в качестве газа-носителя использовался аргон. Процесс сбора и обработки данных был автоматизирован с помощью программного обеспечения прибора.

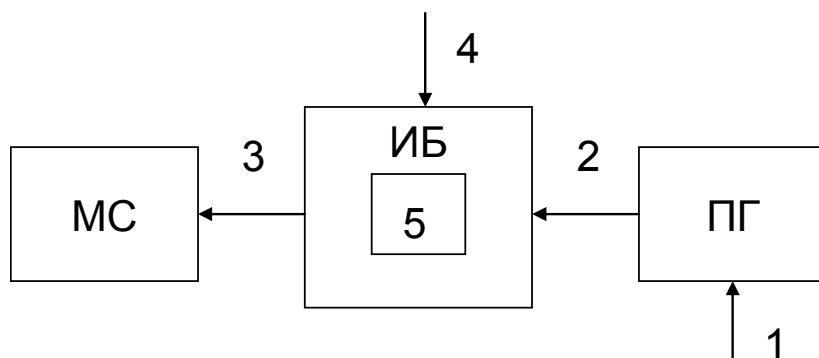


Рис. 2. Схема лабораторной установки

1 – продувочный газ (газ – носитель); 2 – пар и продувочный газ; 3 – продукты конверсии; 4 – защитный газ (аргон); 5 – топливо; МС – масс-спектрометр; ИБ – измерительный блок; ПГ – парогенератор

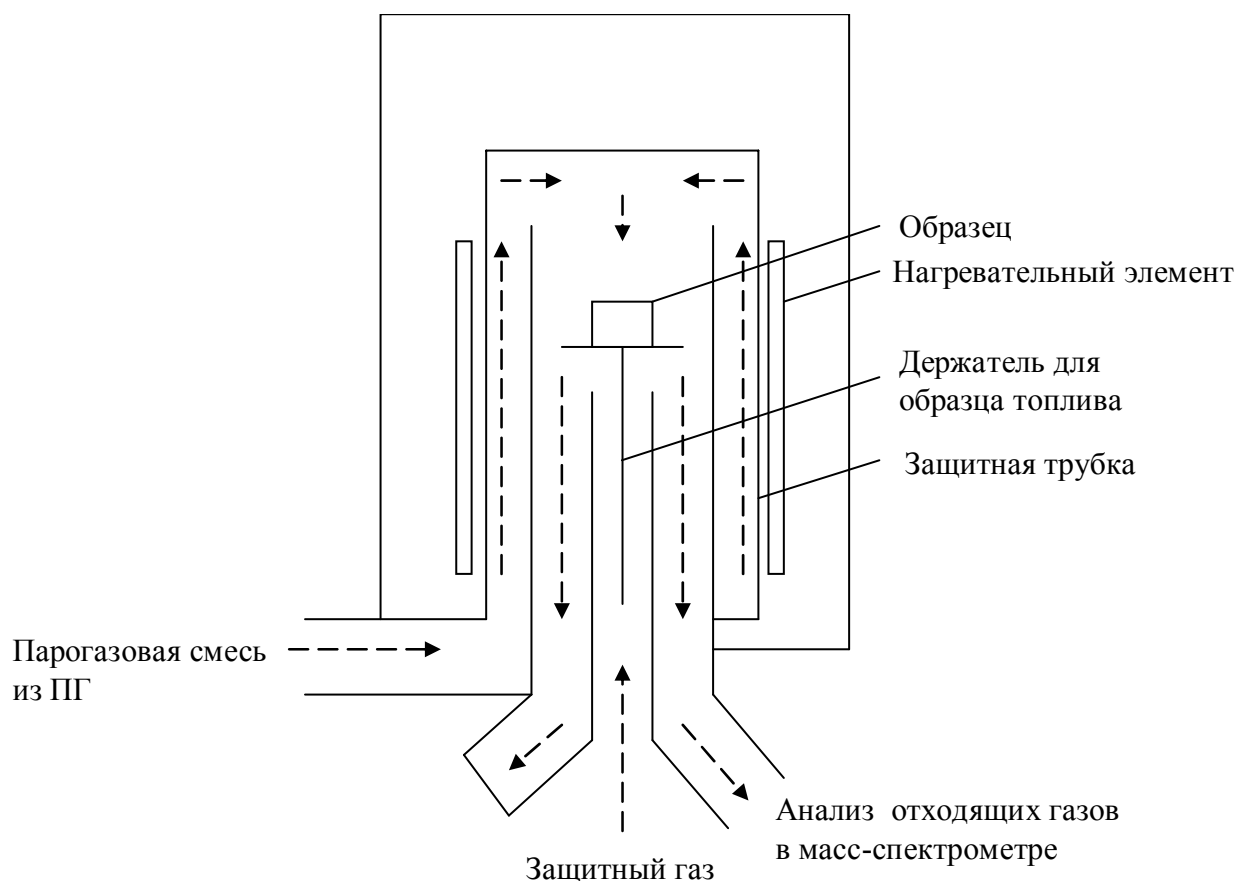


Рис. 3. Схема печи измерительного блока

Перед началом эксперимента линия подачи парогазовой смеси, транспортная линия отвода на масс-спектрометр, а также сама печь прогревались до 150 °С для избежания конденсации водяных паров. Скорость разогрева печи составляла 10 °С/мин, а конечная температура – 1100 °С.

К образцу активированного угля, размещенному на держателе, парогазовая смесь подводилась сверху. По ходу разогрева печи происходила конверсия образца, фиксировались убыль массы углерода (с дискретностью 0,1 мг), температура образца и продукты газификации.

Для всех трех случаев продукты реакции анализировались квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos. В масс-спектрометрическом преобразователе молекулы анализируемых газов ионизируются в ионизаторе бомбардировкой ускоренным электронным пучком. Образовавшиеся положительные ионы вытягиваются из ионизатора, фокусируются в пучок и направляются в область анализа, где под действием электрических или магнитных полей разделяются по характерному для них отношению массы иона m к его заряду q . Отношение m/q называется массовым числом. При разделении по массовым числам масс-спектрометр настраивается так, что на коллектор приходят ионы только одного сорта (массы). При этом во внешнем коллекторе возникает ток, пропорциональный парциальному давлению данного газа. На коллектор последовательно приходили ионы разных газов, образуя во внешней цепи ряд пиков.

На рис. 4 приведены пики компонентов продуктов реакции при подаче паро-углекислотной смеси.

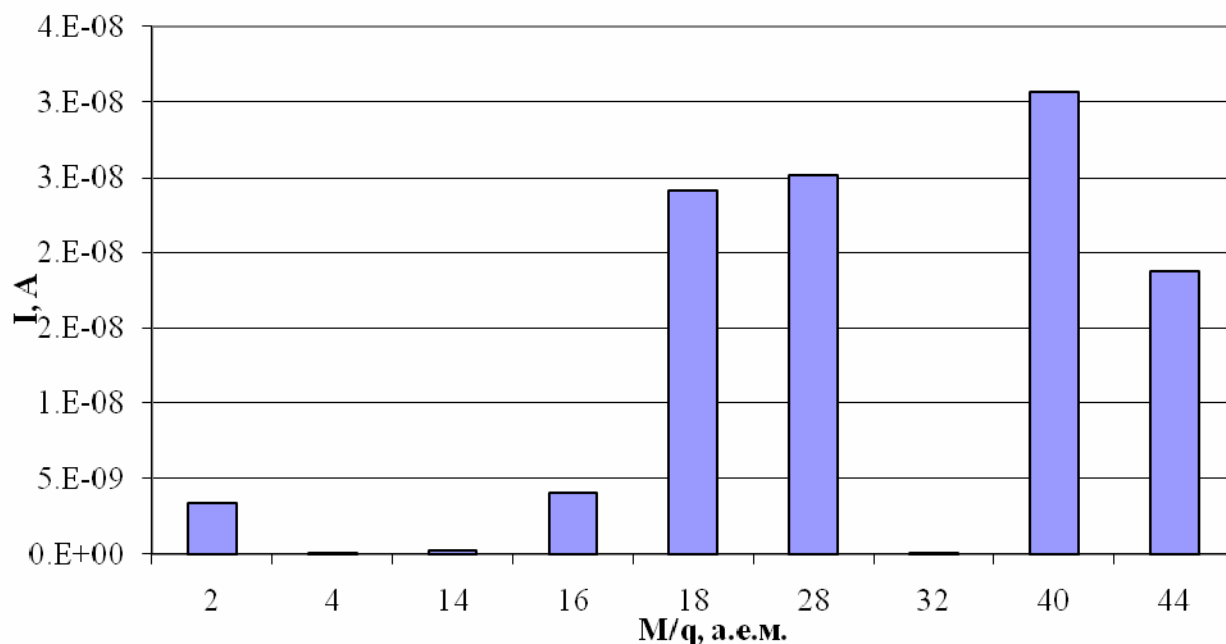


Рис. 4. Масс-спектр продуктов реакции при температуре 950 °С

Полный набор спектров (ионных токов) компонентов, а также кривая убыли массы в случае взаимодействия образца с паро-углекислотной смесью показаны на рис. 5.

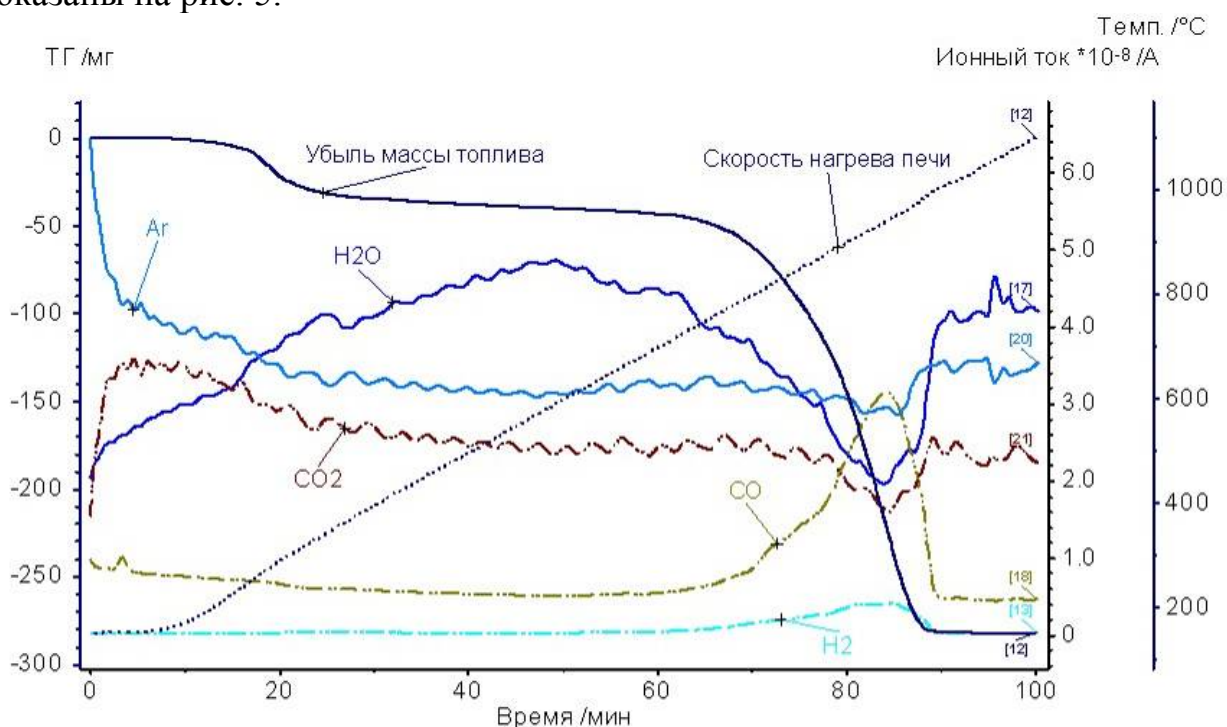


Рис. 5. Данные, полученные для смеси (в)

Сравнение кривых термогравиметрического анализа для трех случаев представлено на рис. 6. На кривых (а) и (в) можно выделить два характерных участка, на которых происходила убыль массы образца. В случае (б) убыль массы шла постепенно.

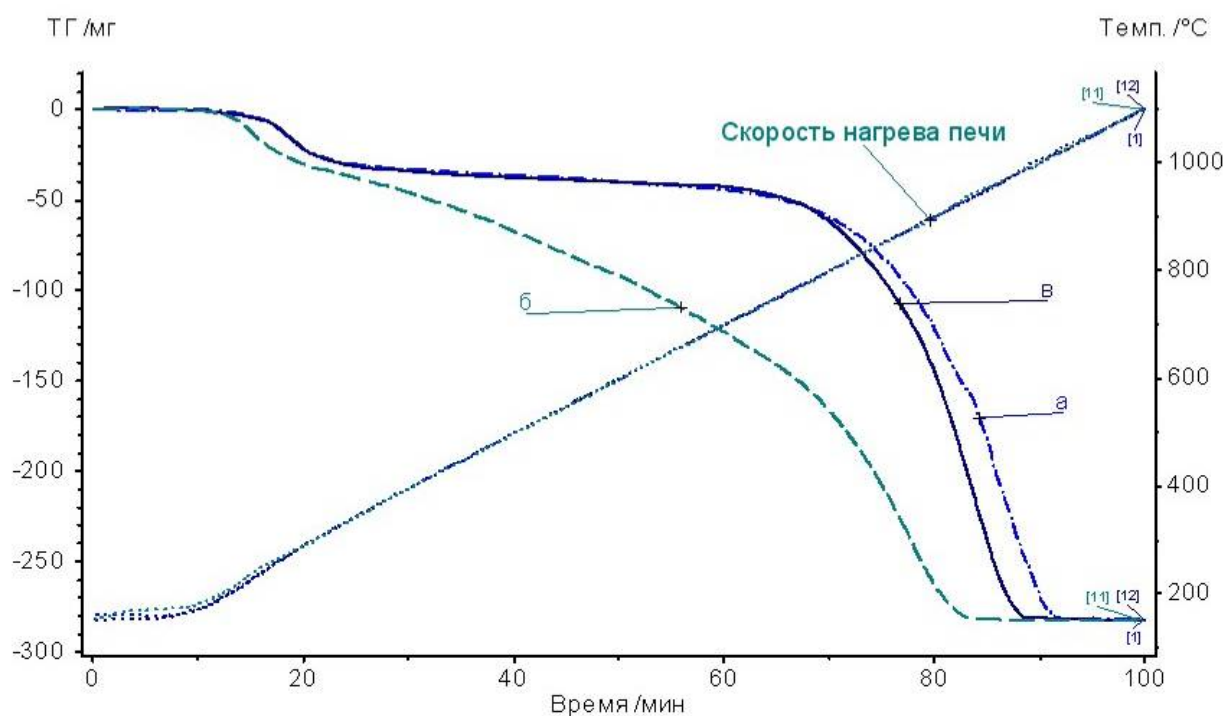
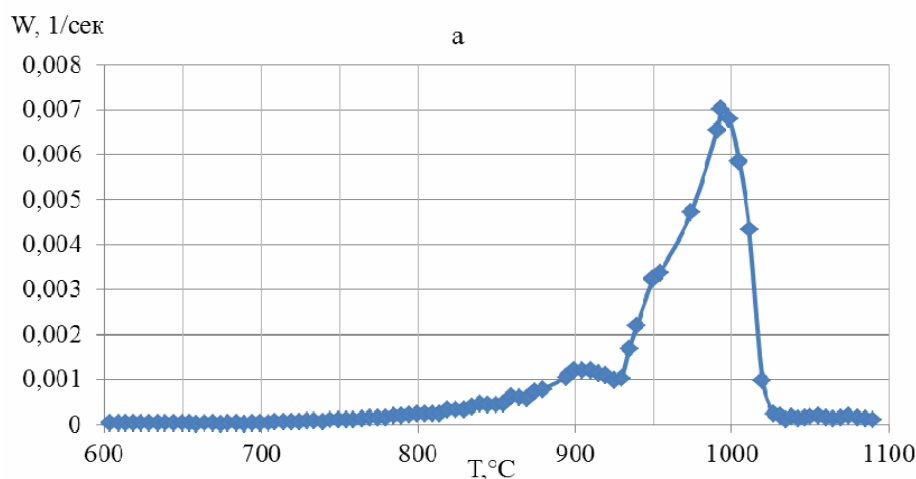


Рис. 6. Убыль массы образца при подаче смесей (а), (б) и (в)

В процессе эксперимента был рассчитан показатель химической активности или реакционной способности, который имеет важное значение для характеристики процесса газификации [4]. Реакционная способность определялась по отношению к парогазовой смеси, подводимой к образцу, как отношение убыли массы (dm), за время (dt) к текущей массе образца (m_T).

$$W = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{m_T} \quad (1)$$

Как видно из графиков на рис. 7, химическая активность топлива возрастает с температурой. Максимальная скорость реакции для случаев (а), (б) и (в) достигается при температурах 990, 910 и 960 °C, соответственно.



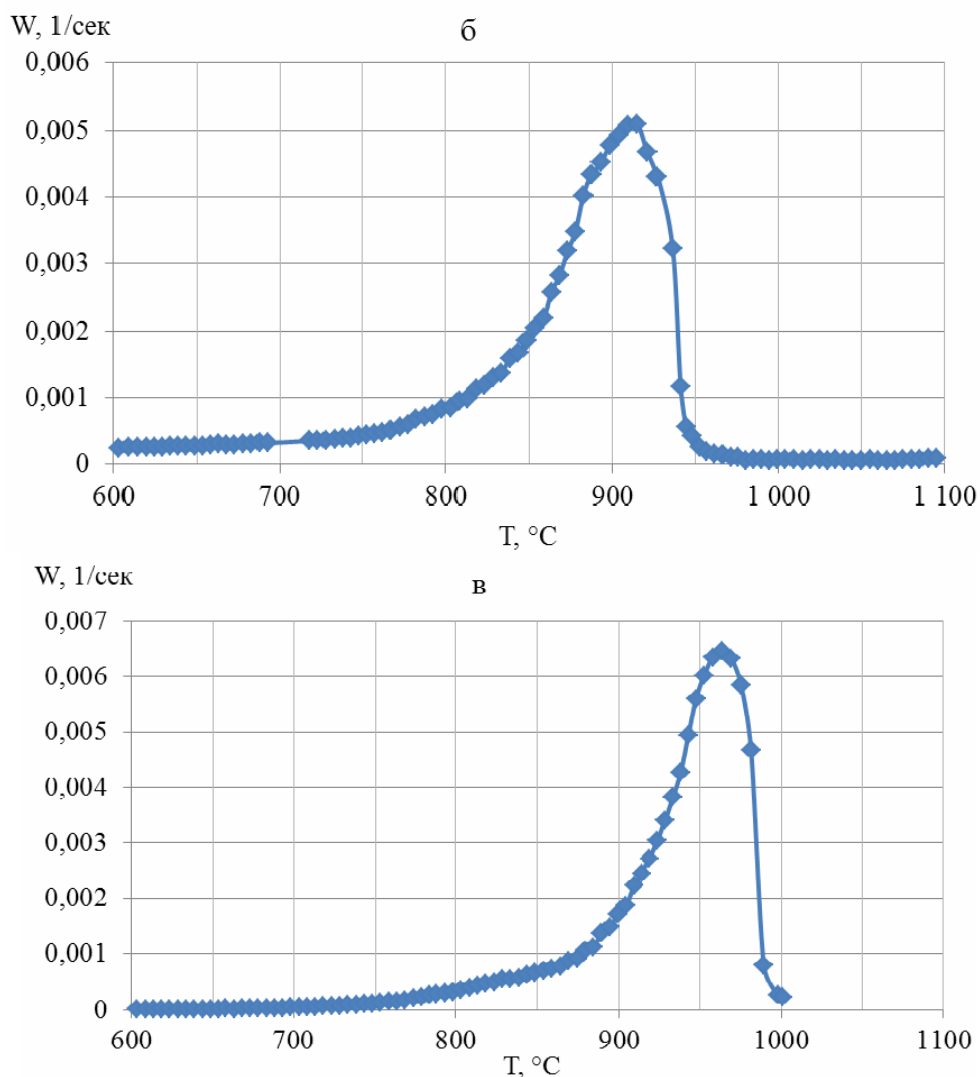


Рис. 7. Химическая активность топлива для смесей (а), (б) и (в)

Для данного уровня температур, полученные значения максимальной скорости реагирования имеют близкие значения с данными [5] по конверсии коксовых остатков энергетических углей при взаимодействии с кислородом воздуха и CO_2 .

Визуальный анализ (рис. 8) твердого остатка показал, что у образцов сохраняется зольный каркас, цвет в случае (а) и (в) темно серый, в случае (б) – бурый. В случае паровоздушной смеси остаток имеет более рыхлую структуру.



Рис. 8. Зольные остатки образцов топлива при подаче смесей (а), (б) и (в)

На основе полученных данных были проведены кинетические расчеты энергии активации. Результаты обработки представлены на рис. 9.

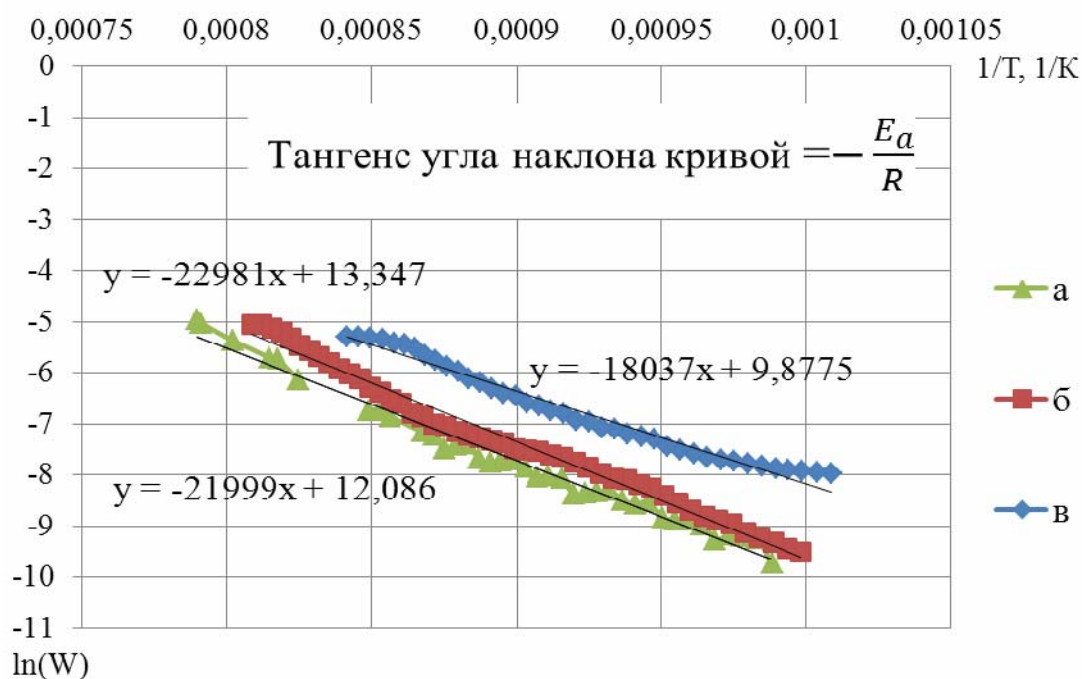


Рис. 9. Зависимость логарифма удельной скорости реагирования от обратной температуры для смесей (а), (б) и (в)

При взаимодействии активированного угля с паром значение энергии активации составило 183 кДж/моль, со смесью пара и воздуха 150 кДж/моль, со смесью пара и CO_2 191 кДж/моль.

В последующих экспериментах планируется рассчитать объемные концентрации продуктов реакции по значениям ионных токов для получения количественного состава синтез-газа.

Библіографічний список

1. Богатова Т.Ф., Попов А.В., Рыжков А.Ф., Силин В.Е. Инновационные технологии в энергетике / под ред. Н.В. Клочковой. Иваново: Научная мысль, 2011. 228 с.
2. Netzsch Instrument Manual Version 1.5/S. NETZSCH-Geratebau, 2011. 42 p.
3. Antero Moilanen. Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasification processes. Espoo 2006. VTT Publications 607. 103 p.
4. Справочник азотчика / М.М. Караваев и др. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1987. 455 с
5. Майстренко О.Ю. Основні закономірності горіння та газифікації високо зольного вугілля в різних модифікаціях киплячого шару: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Київ, 1999. 35 с.